

PATENT ABSTRACT OF CHINA

(11)Publication No. : CN 1379759A

(43)Date of publication of application: 2002. 11. 13

(21)Application No. : 00966536

(22)Date of filing : 2000. 10. 17

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLONITRILE, CATALYST FOR USE THEREIN AND THE METHOD FOR PREPARING THE SAME

(57) Abstract

For the production of acrylonitrile by ammoxidation of propylene, there is provided a process capable of giving a high yield and maintaining such an effect for a long period of time. In producing acrylonitrile by ammoxidation of propylene, a fluidized bed catalyst is used and the reaction is carried out while appropriately adding a molybdenum-containing material, wherein the fluidized bed catalyst contains molybdenum, bismuth, iron, nickel, chromium, potassium, an F component and silica as essential components, and has a number of Mo/Me of from 0.8 to 1, wherein the Mo/Me is a number obtained by dividing the product 20 of a valence number of molybdenum as molybdic acid and an atomic ratio of molybdenum by the sum of respective products of respective valence numbers and atomic ratios of bismuth, iron, nickel, chromium, potassium, the F component element, a G component element and a Y component element.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C253/26

[12] 发明专利申请公开说明书

C07C255/08 B01J 23/88

B01J 27/057 B01J 27/192

[21] 申请号 00814466.4

[43] 公开日 2002 年 11 月 13 日

[11] 公开号 CN 1379759A

[22] 申请日 2000.10.17 [21] 申请号 00814466.4

[30] 优先权

[32] 1999.10.18 [33] JP [31] 295915/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/07192 2000.10.17

[87] 国际公布 WO01/28984 日 2001.4.26

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.18

[71] 申请人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 森邦夫 宫气健一 渡边博一

佐佐木富

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 0 页

[54] 发明名称 生产丙烯腈的方法、其中所用的催化剂及其制备方法

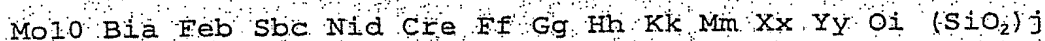
[57] 摘要

为了通过丙烯的氨氧化来生产丙烯腈,本发明提供了一种能够得到高产率并长期保持这种效果的方法。在利用丙烯的氨氧化来生产丙烯腈时,使用一种流化床催化剂并在进行该反应的同时适当地加入含钼材料,其中所述流化床催化剂包含钼、铋、铁、镍、铬、钾、F 组分和硅石作为基本组分,且 Mo/Me 的数为 0.8-1,其中 Mo/Me 是通过将作为钼酸的钼的化合价数和钼的原子比的乘积 20 除以铋、铁、镍、铬、钾、F 组分元素、C 组分元素和 Y 组分元素的相应化合价数和原子比的相应乘积的总和而得到的一个数。

ISSN 1000-8427 4

知识产权出版社出版

1. 一种生产丙烯腈的方法, 包括, 在通过丙烯的氨氧化来生产丙烯腈时, 使用一种具有由以下经验式表示的组成的流化床催化剂,



其中Mo, Bi, Fe, Sb, Ni, Cr和K分别为钼, 铋, 铁, 铋, 镍, 铬和钾; F是至少一种选自钇, 镧, 铈, 镨, 钕, 钐, 铕和镱的元素; G是至少一种选自镁, 钙, 锶, 钡, 锰, 钴, 铜, 锌和镉的元素; H是至少一种选自钛, 锆, 钒, 铌, 钽, 钨, 铪, 锡和铅的元素; M是至少一种选自钨, 铼, 钼, 铯, 铷, 铂和银的元素; X是至少一种选自磷, 硼和砷的元素; Y是至少一种选自锂, 钠, 铷, 铯和铊的元素; O是氧; Si是硅; 且下标a, b, c, d, e, f, g, h, k, x, y, i和j相互独立地为原子比, 前提是 $a=0.2-1.5$, $b=0.7-15$, $c=0-20$, $d=3-8$, $e=0.1-2.5$, $f=0.1-1.5$, $g=0-5$, $h=0-3$, $k=0.05-1.5$, $m=0-1$, $x=0-3$, $y=0-1$; i是通过连接所述相应组分而形成的金属氧化物中的氧的数; 和 $j=20-200$; 和Mo/Me的数为 $0.8-1$, 其中Mo/Me是通过将作为钼酸的钼的化合价数和钼的原子比的乘积20除以铋、铁、镍、铬、钾、F组分元素、G组分元素和Y组分元素的相应化合价数和原子比的相应乘积的总和而得到的一个数。

2. 根据权利要求1的用于生产丙烯腈的方法, 其中在所述氨氧化反应的同时加入含钼材料。

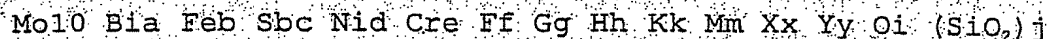
3. 根据权利要求2的用于生产丙烯腈的方法, 其中所要加入的含钼材料是一种通过用钼浓化所述流化床催化剂而得到的富钼催化剂。

4. 根据权利要求1-3中任何一项的方法, 其中F是至少一种选自钇, 镧, 铈, 镨, 钕, 钐, 铕和镱的元素; G是至少一种选自镁, 钙, 锶, 钡, 锰, 钴和锌的元素; H是至少一种选自钛, 锆, 钒, 铌, 钽, 钨和铪的元素; M是至少一种选自钨, 铼, 钼, 铯, 铷, 铂和银的元素; Y是至少一种选自锂, 钠, 铷, 铯和铊的元素; $a=0.3-1.2$, $b=0.8-13$, $c=0-15$, $d=4-7$, $e=0.2-2$, $f=0.2-1$, $g=0-3$, $h=0-2$, $k=0.1-1.0$, $m=0-0.5$, $x=0-2$, $y=0-0.5$, 和 $j=25-150$ 。

5. 根据权利要求2-4中任何一项的方法, 其中所述含钼材料的加

入量为基于所述流化床催化剂重量的 0.05-2% 重量, 以钼元素计。

6. 一种通过丙烯的氨氧化而用于生产丙烯腈的流化床催化剂, 它具有由以下经验式表示的组成,



其中Mo, Bi, Fe, Sb, Ni, Cr和K分别为钼, 铋, 铁, 铋, 镍, 铬和钾; F是至少一种选自钇, 镧, 铈, 镨, 钕, 钐, 铈和镱的元素; G是至少一种选自镁, 钙, 锶, 钡, 锰, 钴, 铜, 锌和镉的元素; H是至少一种选自钛, 锆, 钪, 铌, 钽, 钨, 锆, 锡和铅的元素; M是至少一种选自钨, 钼, 钽, 铌, 铪, 铂和银的元素; X是至少一种选自磷, 砷和碲的元素; Y是至少一种选自锂, 钠, 铷, 铯和铊的元素; O是氧; Si是硅; 且下标a, b, c, d, e, f, g, h, k, x, y, i和j相互独立地为原子比, 前提是 $a=0.2-1.5$, $b=0.7-15$, $c=0-20$, $d=3-8$, $e=0.1-2.5$, $f=0.1-1.5$, $g=0-5$, $h=0-3$, $k=0.05-1.5$, $m=0-1$, $x=0-3$, $y=0-1$; i是通过连接所述相应组分而形成的金属氧化物中的氧的数; 和 $j=20-200$; 和Mo/Me的数为0.8-1, 其中Mo/Me是通过将作为钼酸的钼的化合价数和钼的原子比的乘积20除以铋、铁、镍、铬、钾、F组分元素、G组分元素和Y组分元素的相应化合价数和原子比的相应乘积的总和而得到的一个数。

7. 根据权利要求6的催化剂, 其中F是至少一种选自钇, 镧, 铈, 镨, 钕, 钐, 铈和镱的元素; G是至少一种选自镁, 钙, 锶, 钡, 锰, 钴和锌的元素; H是至少一种选自钛, 锆, 钪, 铌, 钽, 钨, 锆, 锡和铅的元素; M是至少一种选自钨, 钼, 钽, 铌, 铪, 铂和银的元素; Y是至少一种选自锂, 钠, 铷, 铯和铊的元素; $a=0.3-1.2$, $b=0.8-13$, $c=0-15$, $d=4-7$, $e=0.2-2$, $f=0.2-1$, $g=0-3$, $h=0-2$, $k=0.1-1.0$, $m=0-0.5$, $x=0-2$, $y=0-0.5$, 和 $j=25-150$ 。

8. 一种生产通过丙烯的氨氧化而用于生产丙烯腈的流化床催化剂的方法, 该方法包括, 将钼材料、铋组分的材料、铁组分的材料、镍组分的材料、铬组分的材料、F组分的材料、钾组分的材料和SiO₂和(如果需要)铋组分的材料和G、H、M、X和Y组分的相应材料共混, 并将所得混合物进行喷雾干燥和煅烧, 得到一种具有由以下经验式表示的组成的流化床催化剂,

Mo10 Bia Feb Sbc Nid Cre Ff Gg Hh Kk Mm Xx Yy Oi (SiO₂)_j

其中Mo, Bi, Fe, Sb, Ni, Cr和K分别为钼, 铋, 铁, 锑, 镍, 铬和钾; F是至少一种选自钇, 镧, 铈, 镨, 钕, 钐, 铈和镱的元素; G是至少一种选自镁, 钙, 锶, 钡, 锰, 钴, 铜, 锌和镉的元素; H是至少一种选自钛, 锆, 钒, 铌, 钽, 钨, 锆, 锡和铅的元素; M是至少一种选自钨, 铪, 钽, 铌, 钽, 铌, 铌和银的元素; X是至少一种选自磷, 砷和碲的元素; Y是至少一种选自锂, 钠, 铷, 铯和铊的元素; O是氧; Si是硅; 且下标a, b, c, d, e, f, g, h, k, x, y, i和j相互独立地为原子比, 前提是 $a=0.2-1.5$, $b=0.7-15$, $c=0-20$, $d=3-8$, $e=0.1-2.5$, $f=0.1-1.5$, $g=0-5$, $h=0-3$, $k=0.05-1.5$, $m=0-1$, $x=0-3$, $y=0-1$; i是通过连接所述相应组分而形成的金属氧化物中的氧的数; 和 $j=20-200$; 和Mo/Me的数为 $0.8-1$, 其中Mo/Me是通过将作为钼酸的钼的化合价数和钼的原子比的乘积20除以铋、铁、镍、铬、钾、F组分元素、G组分元素和Y组分元素的相应化合价数和原子比的相应乘积的总和而得到的一个数。

9. 根据权利要求8的方法, 其中F是至少一种选自镧, 铈, 镨, 钕, 钐, 铈和镱的元素; G是至少一种选自镁, 钙, 锶, 钡和锌的元素; H是至少一种选自钛, 锆, 钒, 铌, 钽, 钨和锆的元素; M是至少一种选自钨和铪的元素; Y是至少一种选自铷和铯的元素; $a=0.3-1.2$, $b=0.8-13$, $c=0-15$, $d=4-7$, $e=0.2-2$, $f=0.2-1$, $g=0-3$, $h=0-2$, $k=0.1-1.0$, $m=0-0.5$, $x=0-2$, $y=0-0.5$, 和 $j=25-150$ 。

生产丙烯腈的方法、其中所用的催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种通过丙烯的氨氧化生产丙烯腈的催化剂、一种用于生产所述催化剂的方法和一种使用所述催化剂生产丙烯腈的方法。

背景技术

对适合通过丙烯的氨氧化而用于生产丙烯腈的催化剂，公开了各种催化剂。在JP-B38-17967中，公开了一种包含钼、铋和铁的氧化物催化剂，而在JP-B-38-19111中，公开了一种包含铁和铋的氧化物催化剂。在此之后，已经继续深入研究以改进这些催化剂。例如，在JP-B-51-33888，JP-B-55-56839，JP-B-58-2232，JP-B-61-26419，JP-A-7-47272，JP-A-10-43595，JP-A-4-11805等中，公开了一种包括使用除钼之外的另一组分的改进方法、和包括使用除铁和铋之外的另一组分的另一改进方法。

另外针对用于生产流化床催化剂的方法，JP-B-37-8568，JP-B-42-22476，JP-B-57-49253，JP专利2640356，JP专利2701065，JP专利2747920和其它专利进行了描述。

另外，在使用这些催化剂进行氨氧化反应时，提出在进行所述反应的同时向其中供给含钼材料，这样保持催化剂的效率。例如，在JP-B-58-57422中，公开了一种方法，其中将通过在硅石上承载含钼材料而形成的颗粒供给包含钼、铋、铁、钴和其它的流化床催化剂，这样恢复催化剂的效率。在DE3,311,521和WO97/33863中，公开了一种方法，其中将特定量的三氧化钼或能够转化成所述三氧化物的钼化合物供给与上述类似的催化剂。

已有技术的这些催化剂在一定程度上有效地提高丙烯腈的产率。但这些催化剂在其生产的可重复性和所需产物产率的长期稳定性方面仍然不足。从工业角度上，解决这些问题已非常重要，而且这些催化剂需要进一步改进。

另外，再针对这种包括供给钼组分以保持催化剂效率的方法，难说这总是有效。即使供给钼组分，在催化剂结构明显受损的情况下可观察到没有任何作用。另外，即使钼损失不太大，如果催化剂效率的降低主要因催化剂结构的变化而引起，不能表现出任何作用。据发现，所要应用的催化剂本身应该是稳定的且其结构不应有任何极端损伤。

需要找到一种能够进一步提高丙烯腈产率，在其生产的可重复性上令人满意、在用于氨氧化反应时稳定的、并能够通过供给钼而长期保持其效率的催化剂。本发明要解决这些问题并改进日本专利No 2640356、日本专利申请No 10-128098和其它，尤其是要改进通过丙烯的氨氧化来生产丙烯腈的方法。

本发明的公开内容

本发明人进行深入研究以解决上述问题。结果已发现，如果使用一种流化床催化剂并在进行氨氧化反应的同时适当地加入和供给含钼材料，所述流化床催化剂包含钼、铋、铁、镍、铬、三价金属的F组分和钾作为基本组分且 Mo/Me 为0.8-1，其中 Mo/Me 是通过将作为钼酸的钼的化合价数和钼的原子比的乘积20除以铋、铁、镍、铬、钾、F组分元素、G组分元素和Y组分元素的相应化合价数和原子比的相应乘积的总和而得到的一个数，所需产物可高产率地得到且这种效果可长期保持。

该流化床催化剂能够得到高丙烯腈产率。此外，该催化剂在其催化剂结构上稳定，且在使用时耐长期反应。如果 Mo/Me 超过上述范围，过量的钼组分可进入用作催化剂的金属钼酸盐的界面，结果可能造成功能障碍。但如果 Mo/Me 低于上述范围，丙烯腈产率下降，同时随着时间流逝的变化变大。

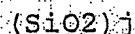
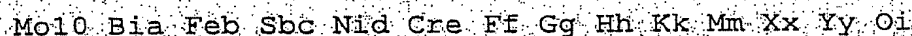
同样在不中断氨氧化反应的情况下使用按照本发明的结构上稳定的催化剂时，可观察到因钼组分的逃逸而造成的丙烯腈产率下降。由于使用这种含钼催化剂的氨氧化反应在超过400℃的温度下进行，似乎钼组分的逃逸在该反应过程中不可避免。对此，通过在继续反应的同时加入含钼材料，能够长期高度保持丙烯腈产率。

对于按照本发明的结构上稳定的催化剂，通过在氨氧化反应的同时适

当加入含钼材料，所需产物的产率可更充分地保持、提高或恢复。另外，由于在氨氧化反应时的含钼材料加料可重复，按照本发明的催化剂可通过含钼材料的这种重复加入而使用明显较长的时间。含钼材料的加入可从反应早期进行。在将催化剂应用于氨氧化反应时，催化剂表面组成和催化剂结构利用制备组成、制备方法等而优化。但这种优化难说总能实现。根据具体情况，所需产物的产率通过在反应早期加入含钼材料而增加。似乎，催化剂表面组成及其结构的优化也可通过加入含钼材料而实现。

对于常规催化剂，丙烯腈产率不足，而且即使在进行反应的同时加入该含钼材料，并不总是容易保持其效率。另外，即使加入含钼材料，其效率恢复不足，因为该产率因催化剂的长期使用而下降。按照本发明，提供了一种能够长期保持高丙烯腈产率的方法。

即，本发明提供了一种生产丙烯腈的方法，包括，在通过丙烯的氨氧化来生产丙烯腈时，使用一种具有由以下经验式表示的组成的流化床催化剂。本发明还提供了一种按照所述方法生产丙烯腈的方法，其中在进行氨氧化反应的同时适当地加入含钼材料。



在该式中，Mo、Bi、Fe、Sb、Ni、Cr和K分别为钼，铋，铁，锑，镍，铬和钾；F是至少一种选自钇，镧，铈，镨，钕，钐，铝和镓的元素，其中优选的是镧，铈，镨，钕，钐，和铝，更优选的是镧和铈；G是至少一种选自镁，钙，锶，钡，锰，钴，铜，锌和镉的元素，其中优选的是镁，钙，锰，钴和锌；H是至少一种选自钛，锆，钒，铌，钽，钨，锗，锡和铅的元素，其中优选的是锆，钒，铌，钨和锗；M是至少一种选自钨，铪，钽，铌，铍，铀，铂和银的元素，其中优选的是钨和铪；X是至少一种选自磷，硼和砷的元素；Y是至少一种选自锂，钠，铷，铯和铊的元素，其中优选的是铷和铯；O是氧；Si是硅；且下标a、b、c、d、e、f、g、h、k、x、y、i和j相互独立地为原子比，前提是 $a=0.2-1.5$ ，优选 $0.3-1.2$ ，更优选 $0.3-0.8$ ， $b=0.7-15$ ，优选 $0.8-13$ ，更优选 $1-8$ ， $c=0-20$ ，优选 $0-15$ ，更优选 $0-10$ ， $d=3-8$ ，优选 $4-7$ ，更优选 $4-6$ ， $e=0.1-2.5$ ，优选 $0.2-2$ ，更优选 $0.5-1.5$ ， $f=0.1-1.5$ ，优选 $0.2-1$ ，更优选 $0.4-0.8$ ， $g=0-5$ ，优选 $0-3$ ，

更优选0-2, $h=0-3$, 优选0-2, 更优选0-0.5, $k=0.05-1.5$, 优选0.1-1.0, 更优选0.1-0.7, $m=0-1$, 优选0-0.5, 更优选0-0.1, $x=0-3$, 优选0-2, 更优选0-1, $y=0-1$, 优选0-0.5, 更优选0-0.1; i 是通过连接所述相应组分而形成的金属氧化物中的氧的数; 和 $j=20-200$, 优选25-150, 更优选30-100; 和 Mo/Me 的数为0.8-1, 其中 Mo/Me 是通过将作为钼酸的钼的化合价数和钼的原子比的乘积20除以铋、铁、镍、铬、钾、F组分元素、G组分元素和Y组分元素的相应化合价数和原子比的相应乘积的总和而得到的一个数。

本发明的实施方案更详细解释如下。

钼、铋、铁、镍、铬、F组分元素、钾、和硅石(SiO_2)是基本组分, 而且如果这些组分不在上述组成范围内使用, 本发明的目的不能实现。按照本发明, 在其中铋与钼相比较少的组成区域内, 可表现出优异的催化剂效率。一般来说, 如果铁组分少, 丙烯腈选择性在反应早期时增加, 但长期稳定性往往下降。而对于按照本发明的催化剂组合物和氨氧化反应, 可长期稳定地保持优异的催化剂效率。镍用于催化剂结构的稳定。钾用于控制催化剂的酸度, 并用于提高丙烯腈选择性和防止产生副产物。此外, 铬和F组分, 特别优选铬和钼和/或铈都同时存在。这些物质产生协同作用, 因此, 在使用仅铬或仅F组分, 例如仅钼和/或铈时不能预期特定效果。如果它们都同时存在, 可提高所需产物的产率。通过加入铬, 氨燃烧性下降且减少产生副产物。这些组分的加入量是重要的, 如果在上述范围之外, 效果明显下降。

对于催化剂组分, 可另外引入上述的铈和G、H、M、X和Y组分。根据情况, 加入这些组分以稳定化催化剂结构, 提高氧化还原特性, 控制酸度和碱度以及其它。作为G组分, 镁、钙、锰、钴和锌等是优选的, 而作为H组分, 锆、钒、铌、钨和锗等是优选的。如果需要, X组分可少量引入以提高丙烯腈选择性或其它性能。作为Y组分, 铷和铯是优选的。

本发明以流化床反应为先决条件。因此, 该催化剂还要求具有适合流化床反应的物理性能。即, 还要求它具有合适的体密度、颗粒强度、耐磨性、比表面积、流动性和其它性能。为此, 硅石用作载体组分。

在共混可产生金属钼酸盐的金属元素, 即, 铋、铁、镍、铬、钾、F

组分元素材料和钼组分材料、和(如果需要)G和Y组分元素材料时,重要的是,Mo除以Me而得到的数,即Mo/Me取为0.8-1,前提是镍和G组分的化合价数分别假设为2,铋、铁、铬和F组分分别假设为3,钾和Y组分分别假设为1,作为钼酸($(\text{MoO}_4)^{2-}$)的钼的化合价数(2)与其原子比(10)的乘积(Mo)为20($=2 \times 10$),且铋、铁、镍、铬、钾、以及F、G和Y组分元素的相应化合价数和原子比的相应乘积的总和为Me($: 3a+3b+2d+3e+3f+2g+k+y$)。这对于在其中铋少的组成区域中得到优异的催化剂结构是特别重要的。这种催化剂由必须系统相关的多层组成。但如果Mo/Me比率低于0.8,要成为钼酸的抗衡离子的金属元素不能形成其钼酸盐,但仅是其氧化物或其它,结果容易降低所需产物在催化反应中的选择性。据发现,难以在其中Mo/Me超过1的组成区域中在所述多层之间得到令人满意的关系。似乎这是催化剂生产的可重复性在常规组成区域中下降的原因之一。还可看出,如果该比率超过1,游离钼就转化成其氧化物,进入层间,造成催化功能的受抑。

为了制备按照本发明的催化剂,从上述已有技术所公开的工艺中选择一个所要应用的工艺。特别优选,建议应用于按照日本专利№2640356和2747920的工艺。

用于钼组分的物质包括氧化钼和偏钼酸铵,其中优选使用偏钼酸铵。用于铋组分的物质包括氧化铋、硝酸铋、碳酸铋和草酸铋,其中优选使用硝酸铋。用于铁组分的物质包括硝酸铁如硝酸亚铁(硝酸铁(II))和硝酸铁(硝酸铁(III))、和草酸亚铁(草酸铁(II))和草酸铁(草酸铁(III)),其中优选使用硝酸铁。用于镍组分的物质包括硝酸镍、氢氧化镍和氧化镍,其中优选使用硝酸镍,且用于铬组分的物质包括硝酸铬、氧化铬和无水铬酸,其中优选使用硝酸铬。F组分的物质包括相应的硝酸盐、氧化物和氢氧化物,优选硝酸盐。用于钾组分的物质包括硝酸钾和氢氧化钾,其中优选使用硝酸钾。用于锑组分的物质包括三氧化锑、五氧化锑和锑酸铁,且G组分的物质包括相应的氧化物、氢氧化物和硝酸盐。H组分的物质包括相应的氧化物、和含氧酸及其盐。M组分的物质包括相应的氧化物、含氧酸及其盐、氢氧化物和硝酸盐。对于X组分,用于硼的物质包括硼酸和无水硼

酸, 其中优选使用无水硼酸, 用于磷的物质包括磷酸如正磷酸, 且用于碲的物质包括金属碲、二氧化碲、三氧化碲和碲酸。Y组分的物质包括相应的硝酸盐和氢氧化物。用于硅石的物质包括硅石溶胶和热解法硅石。通常使用硅石溶胶。

将这些催化剂物质混合, 并随后将所得共混物进行喷雾干燥和煅烧, 这样得到所需的流化床催化剂。将这些催化剂物质共混并根据需要调节淤浆的pH, 然后将所得淤浆进行热处理和其它处理, 这样能够制备出一种催化剂淤浆。在制备催化剂淤浆时, 制备条件如材料混合装置、温度、压力和气氛可随意确定。按照公开于日本专利№2640356的工艺可作为一种特别优选的工艺给出。如果该工艺伴随一个将pH调节至较高程度的步骤, 可以建议应用一种按照公开于日本专利№2747920的工艺。即, 加入螯合剂如乙二胺四乙酸盐、乳酸、柠檬酸、酒石酸和葡糖酸以共存在上述催化剂淤浆中, 这样防止淤浆胶凝。即使所调节的pH较低, 如1-3, 这种螯合剂可在少量使用时具有一定效果。还发现, 如果铬组分存在且如果该工艺伴随一个将pH调节至较高程度的步骤, 可以降低淤浆的粘度以改进催化剂生产的操作。尤其是当pH调节至3-8时, 所需产物的产率颗粒增加或氨的燃烧性可能下降。

如此制成的淤浆可通过喷雾干燥而干燥。喷雾干燥装置并不特别限定, 且可以是常规的, 例如旋转盘型和喷嘴型。进入喷雾干燥装置的淤浆的浓度优选约10-40%重量, 以构成该催化剂的元素的氧化物计。该催化剂材料可通过喷雾干燥而造粒, 喷雾干燥温度并不特别限定。在进行喷雾干燥时, 压力和气氛可随意确定。这些喷雾干燥条件确定以得到一种作为流化床催化剂的具有所需粒径的催化剂。

在干燥完成之后, 可进行煅烧以得到所需的流化床催化剂。在进行煅烧时, 煅烧条件如煅烧装置、温度、压力和气氛可随意确定。例如, 煅烧可在200-500℃下, 并另外在500-700℃下进行0.1-20小时。煅烧气氛优选为含氧气体。它通常在与氧和氮、碳酸气体、水蒸气等的混合物结合使用的空气中进行。对于煅烧, 可以使用箱型煅烧器、隧道型煅烧器、旋转式煅烧器、流化床煅烧器和其它。建议调节如此得到的流化床催化剂的粒径

至优选5-200 μm ，更优选20-150 μm 。顺便说说，本文所用的粒径不是整个颗粒的平均粒径，而是单个颗粒的粒径。

在如上所述将包含钼作为主要组分的催化剂用于生产丙烯腈时，已知将含钼材料在反应过程中加入，这样保持所需产物的产率。但这种效果不能充分预期，除非该工艺应用于具有稳定催化剂结构的催化剂。由于按照本发明的催化剂即使在超过400 $^{\circ}\text{C}$ 的进行这种氨氧化反应时的温度下长期使用也相对结构稳定，可在继续该反应的同时加入含钼材料，这样保持所需产物的产率等于或优于早期情况。但即使使用这种结构稳定的催化剂，钼组分在反应条件下渐渐从催化剂中蒸发，这有可能造成金属钼酸盐的结构损伤。因此，在供给含钼材料时，需要在不可能恢复金属钼酸盐结构的损伤之前供给这种含钼材料。

本文所用的含钼材料包括金属钼、三氧化钼、钼酸、二钼酸铵、偏钼酸铵、八钼酸铵、十二钼酸铵、磷钼酸、和通过将这些含钼材料用惰性物质或上述催化剂承载而得到的那些。其中，优选的是三氧化钼、偏钼酸铵、和通过将这些含钼材料用惰性物质或上述催化剂承载而得到的那些。尽管含钼材料可以气态或液态使用，但实际上这些固体含钼材料优选以粉末态使用。特别有效地应用这样一种工艺，包括，使用通过用含钼材料使上述催化剂浓化而得到的富钼催化剂。按照该工艺，可有效利用含钼材料中的钼，而且可以避免因钼氧化物在该体系中的沉淀或其它原因而造成的困难。为了制备富钼催化剂，可以应用描述于JP-A-11-33400等的工艺。

这些含钼材料可以连续或间歇方式不时加入反应器中。加入时间和加入量可根据所需产物的产率适当确定。每次的加入量优选为基于填充在反应器中的催化剂重量的0.01-3%重量，更优选0.05-2%重量，以钼元素计。需要注意以下事项。如果有时大量加入含钼材料，物质有可能浪费地逸出该反应体系，这样导致无效消耗，此外，材料沉淀或聚集在反应器内部，造成操作问题。

丙烯的氨氧化通常在370-500 $^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下，在大气压至500kPa的反应压力下，使用具有组成丙烯/氨/氧=1/0.9-1.3/1.6-2.5(摩尔比)的加料气体进行。表观接触时间通常为0.1-20秒。最好使用空气作为氧源，空

气可以水蒸气、氨气、碳酸气体、饱和烃或类似物稀释，或可以用氧提浓。

实现本发明的最佳方式

根据实施例和对比例更详细描述本发明，但它们无意于限定本发明的范围。

催化剂活性的确定

如下通过丙烯的氨氧化来合成丙烯腈以评估催化剂活性。

将催化剂填充在具有一个内径25毫米和高度400毫米的催化剂流化区的流化床反应器中，并将具有组成丙烯/氨/空气/水蒸气=1/1.2/9.5/0.5(摩尔比)的混合气体以4.5厘米/秒的气态加料线速度加入其中。反应压力控制在200kPa。

在反应时，适当加入含钼材料。在100-500小时的间隔内加入基于所填充催化剂重量的0.1-0.2%重量的含钼材料如钼化合物和富含钼组分的催化剂，以钼元素计。将粉末态的含钼材料由反应器的上部加料。

接触时间和丙烯腈产率分别按照以下计算式确定。

接触时间(秒)=基于表观体密度的催化剂的体积(毫升)/转化成反应条件的加料气体的流速(毫升/秒)

丙烯腈产率(%)=所得丙烯腈的摩尔数/所供给的丙烯的摩尔数 $\times 100$

实施例1

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{16}\text{Cr}_{0.9}\text{Ce}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ (i是根据其它元素的化合价数自然确定的数)的催化剂制备如下。

在3000克纯水中，溶解346.5克偏钼酸铵，并随后分别向其中加入4.5克85%磷酸和1.4克无水硼酸。将所得液体与通过将38.1克硝酸铋，4.0克硝酸钾，342.5克硝酸镍，62.8克硝酸铬，34.1克硝酸铯和25.0克柠檬酸溶解在270克3.3%硝酸中而得到的液体混合。将103.1克硝酸铁和25.0克柠檬酸溶解在270克纯水中制备另一液体并加入以上混合物中。随后，向其中加入2064.0克20%硅石溶胶。所得淤浆通过在搅拌下加入15%氨水而调节至pH2，然后在98℃下热处理1.5小时。

将如此制成的淤浆使用一个其入口温度和出口温度分别受控至330℃和160℃的旋转盘型喷雾干燥器进行喷雾干燥。将干燥颗粒在250℃下热处

理2小时并另外在400℃下2小时,最后在660℃下流化煅烧3小时。

实施例2

具有 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{1.1}\text{Ni}_{4.0}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{2.7}\text{Ce}_{0.5}\text{K}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例1的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是没有加入无水硼酸并加入另外溶解在上述硝酸中的硝酸钴作为Co材料。

实施例3

具有 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{1.3}\text{K}_{0.2}\text{Ni}_{5.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Cr}_{1.5}\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例1的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是没有加入磷酸,并将另外溶解在上述硝酸中的分别作为La材料和Zn材料的硝酸铜和硝酸锌、和作为Ge材料的氧化锗独立地在加入偏钨酸铵之后加入。

实施例4

具有 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{K}_{0.2}\text{Ni}_{5.5}\text{Mg}_1\text{Cr}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例1的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是没有加入磷酸和无水硼酸,并加入另外溶解在上述硝酸中的分别作为Pr材料和Mg材料的硝酸镨和硝酸镁。

实施例5

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{1.3}\text{K}_{0.1}\text{Ni}_{5.75}\text{Mn}_{0.6}\text{Cr}_{0.8}\text{Ce}_{0.75}\text{Pd}_{0.01}\text{Rb}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{40}$ 的催化剂制备如下。

在3000克纯水中,溶解321.1克偏钨酸铵,并随后分别向其中加入2.1克85%磷酸和0.6克无水硼酸。将所得液体与另一种通过将44.1克硝酸钽,1.8克硝酸钾,304.1克硝酸镍,26.1克硝酸锰,58.2克硝酸铬,59.2克硝酸铈,0.4克硝酸钡,2.7克硝酸铷和25克柠檬酸溶解在270克3.3%硝酸中而得到的液体混合。随后,向其中加入2185.5克20%硅石溶胶。随后,将所得混合物通过在搅拌下滴加15%氨水而调节至pH7.7,然后在98℃下热处理1.5小时。在270克纯水中,溶解95.5克硝酸铁和25克柠檬酸以制备出一种液体。

将如此制成的淤浆使用一个其入口温度和出口温度分别受控至330℃和160℃的旋转盘型喷雾干燥器进行喷雾干燥。将干燥颗粒在250℃下热处

理2小时并另外在400℃下2小时，最后在670℃下流化煅烧3小时。

实施例6

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.8}\text{Fe}_{1.3}\text{K}_{0.2}\text{Ni}_{5.5}\text{Cr}_{0.8}\text{Ce}_{0.4}\text{W}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{60}$ 的催化剂制备如下。

在3000克纯水中，溶解19.2克偏钨酸铵，并随后在其中溶解260克偏钼酸铵，然后进一步向其中加入3.4克85%磷酸。将所得液体与通过将57.2克硝酸铋，3.0克硝酸钾，235.6克硝酸镍，47.1克硝酸铬，25.6克硝酸铈和25克柠檬酸溶解在270克3.3%硝酸中而得到的液体混合。随后，向其中加入2655.1克20%硅石溶胶。然后，所得混合物通过在搅拌下滴加15%氨水而调节至pH5，然后在98℃下热处理1.5小时。向其中加入一种通过将77.4克硝酸铁和25克柠檬酸溶解在270克纯水中而制成的液体。

将如此制成的淤浆使用一个其入口温度和出口温度分别受控至330℃和160℃的旋转盘型喷雾干燥器进行喷雾干燥。将干燥颗粒在250℃下热处理2小时并另外在400℃下2小时，最后在670℃下流化煅烧3小时。

实施例7

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{K}_{0.2}\text{Ni}_4\text{Mg}_{1.8}\text{Cr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例6的类似方式制备，然后在表1所示条件下进行煅烧，只是没有加入偏钨酸铵和磷酸，并将另外溶解在上述硝酸中的分别作为Al材料和Mg材料的硝酸铝和硝酸镁、和作为Nb材料的氧化铌独立地在加入偏钼酸铵之后加入。

实施例8

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_1\text{Sb}_1\text{K}_{0.2}\text{Ni}_4\text{Co}_{1.5}\text{Cr}_2\text{Ce}_{0.5}\text{Ru}_{0.05}\text{Cs}_{0.05}\text{P}_{0.3}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例6的类似方式制备，然后在表1所示条件下进行煅烧，只是没有加入偏钨酸铵，并将另外溶解在上述硝酸中的分别作为Co材料和Cs材料的硝酸钴和硝酸铯、和作为Sb材料和Ru材料的四氧化锑和氧化钌独立地在加入偏钼酸铵之后加入。

实施例9

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_5\text{K}_{0.2}\text{Ni}_6\text{Cr}_1\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按

照实施例6的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是没有加入偏钨酸铵,并将另外溶解在上述硝酸中的分别作为Nd材料和Zr材料的硝酸钕和硝酸氧锆、和作为Sb材料的四氧化锡独立地在加入偏钨酸铵之后加入。

实施例10

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{1.2}\text{Sb}_{10}\text{K}_{0.2}\text{Ni}_{5.75}\text{Cr}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{Te}_{0.25}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例6的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是没有加入偏钨酸铵和磷酸,并将另外溶解在上述硝酸中的作为Sm材料的硝酸钐、作为V材料的偏钒酸铵和作为Sb材料的四氧化锡独立地在加入偏钨酸铵之后加入,此外,将通过将碲酸作为Te材料溶解在水中而得到的液体加入硝酸铁和柠檬酸的溶液中。

对比例1

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{K}_{0.2}\text{Ni}_6\text{Cr}_{0.8}\text{Ce}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例1的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是改变硝酸铁的量。

对比例2

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_{1.1}\text{K}_{0.2}\text{Ni}_6\text{P}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例1的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是没有加入硝酸铬和硝酸铈。

对比例3

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_1\text{Fe}_{1.3}\text{K}_{0.2}\text{Ni}_{5.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Cr}_{1.5}\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例6的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是没有加入偏钨酸铵和磷酸,并将另外溶解在上述硝酸中的分别作为La材料和Zn材料的硝酸镧和硝酸锌、作为B材料的无水硼酸和作为Ge材料的氧化锗独立地在加入偏钨酸铵之后加入。

对比例4

具有组成 $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.4}\text{Fe}_2\text{K}_{0.2}\text{Ni}_6\text{Zn}_{0.2}\text{Cr}_{1.5}\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_i(\text{SiO}_2)_{35}$ 的催化剂按照实施例6的类似方式制备,然后在表1所示条件下进行煅烧,只是没有加入偏钨酸铵和磷酸,并将另外溶解在上述硝酸中的分别作为La材料和Zn

材料的硝酸铜和硝酸锌，作为B材料的无水硼酸和作为Ge材料的氧化锆独立地在加入偏钼酸铵之后加入。

顺便说说，在实施例3和7-10以及对比例3和4中用于氨氧化反应的富钼催化剂通过将在相应实施例和对比例中得到的催化剂用偏钼酸铵水溶液浸渍，随后干燥和煅烧而制成。

使用在这些实施例和对比例中得到的催化剂，丙烯的氨氧化反应在前述条件下进行。结果在下表中给出。

表1

	催化剂组成(原子比)														Mo/Me
	Mo	Bi	Fe	Sb	Ni	Cr	F	G	H	K	M	X	Y	SiO ₂	
实施例 1	10	0.4	1.3		6	0.8	Ce 0.4			0.2		P B 0.2 0.2		35	0.96
	10	0.4	1.1		4	0.8	Ce 0.5	Co 2		0.3		P 0.2		35	0.97
	10	0.4	1.3		5.5	1.5	Ce La 0.6 0.2	Zn 0.2	Ge 0.2	0.2		B 0.2		35	0.85
	10	0.3	1.5		5	0.5	Ce Pr 0.3 0.2	Mg 1		0.2				35	0.97
5	10	0.5	1.3		5.75	0.8	Ce 0.75	Mn 0.5		0.1	Pd 0.01	P B 0.1 0.1	Rb 0.1	40	0.88
	10	0.8	1.3		5.5	0.8	Ce 0.4		W 0.5	0.2		P 0.2		60	0.95
7	10	0.5	2		4	0.5	Ce Al 0.5 0.1	Mg 1.5	Nb 0.1	0.2				35	0.91
	10	0.5	1	1	4	2	Ce 0.5	Co 1.5		0.2	Ru 0.05	P 0.3	Cs 0.05	35	0.86
9	10	0.5	1.3	5	6	1.0	Ce Nd 0.2 0.2		Zr 0.2	0.2		P 0.1		35	0.92
	10	0.5	1.2	10	5.75	1.5	Ce Sm 0.5 0.2		V 0.1	0.2		Te 0.25		35	0.85
对比例 1	10	0.4	0.6		6	0.8	Ce 0.4			0.2		P B 0.2 0.2		35	1.06
	10	0.4	1.1		6					0.2		P B 0.2 0.2		35	1.20
3	10	1	1.3		5.5	1.5	Ce La 0.6 0.2	Zn 0.2	Ge 0.2	0.2		B 0.2		35	0.78
	10	0.4	2		6	1.5	Ce La 0.6 0.2	Zn 0.2	Ge 0.2	0.2		B 0.2		35	0.75

续

反应条件		反应条件		丙稀腈产率[%]			所加铂的种类
温度 [°C]	时间 [小时]	温度 [°C]	接触时间 [秒]	50	500	1000	
660	3	440	3.0	81.7	81.8	81.7	偏铂酸铈
640	3	440	3.0	81.9	81.9	81.7	三氧化铂
670	3	440	3.2	81.4	81.5	81.3	富铂催化剂
650	3	440	3.0	81.6	81.5	81.4	三氧化铂
670	3	440	3.5	81.2	81.0	80.9	偏铂酸铈
670	3	440	3.2	81.3	81.3	81.2	同上
630	3	440	3.2	81	81.2	81.1	富铂催化剂
610	3	440	3.0	81.5	81.3	81.4	同上
670	3	440	3.5	81.4	81.2	81.2	同上
680	3	440	3.7	81.8	81.9	81.6	同上
640	3	440	3.0	81.6	80.5	79.2	偏铂酸铈
650	3	440	3.2	80.5	80.2	78.8	同上
670	3	440	3.0	80.8	80.3	78.5	富铂催化剂
690	3	440	3.5	81.2	80.1	78.6	同上

工业实用性

本发明用于生产丙烯腈的工艺可得到高丙烯腈产率。另外，可以因稳定的催化剂结构而增加反应的长期稳定性，并通过加入和供给钼组分而长期保持催化剂效率。